Untersuchung

über

Derivate des Isoeugenols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

von

Beat Portmann

von

Escholzmatt (Luzern).

Stuttgart.

Druck von Grill & Knufinke.

1897.

Untersuchung

über

Derivate des Isoeugenols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

von

Beat Portmann

von

Escholzmatt (Luzern).

Stuttgart.

Druck von Grill & Knufinke.

1897.

Referent: Prof. Dr. Michaëlis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit und Liebe

gewidmet.

Der Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Hell im neuen Laboratorium für allgemeine Chemie der kgl. Techn. Hochschule Stuttgart ausgeführt.

An dieser Stelle gereicht es mir zur besonderen Genugthuung, meinem hochverdienten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Hell für die mir während meiner Arbeit in so reichem Masse gewährte Unterstützung und für das auch während meinen übrigen Studien dargebrachte Wohlwollen, meinen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0083

Einleitung.

Die aromatischen Verbindungen mit der ungesättigten Seitenkette C_3H_5 sind schon des öftern Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und zwar war der Zweck zu verschiedenen Zeiten auch ein verschiedener. Die früheren Untersuchungen hatten wohl mehr oder weniger alle das Ziel vor Augen, die Constitution des Radicals C_3H_5 — ob Propenyl oder Allyl — aufzuklären.

Auf Grund der gebildeten Essigsäure bei der Oxydation von Methyleugenol nahm Erlenmeyer[1]) und später Wassermann die Propenylgruppe an. Diese Annahme ist später von Erlenmeyer selbst wieder aufgegeben worden, weil auch andere Verbindungen, die keine CH_3-gruppe enthalten, bei der Oxydation Essigsäure zu liefern im Stande sind.

Im Streite darum, ob Propenyl oder Allyl, schlug nun Tiemann[2]) den synthetischen Weg ein, auf dem auch Perkin die Constitution des Anethols festgestellt hat. Wenn das Eugenol die Propenylgruppe enthielt, so glaubt er dasselbe durch Abspaltung von Kohlensäure aus Homoferulasäure erhalten zu müssen. Bei dieser Reaction erhielt er aber ein Oel, das um 10° höher siedete, überhaupt in seinen physikalischen Eigenschaften vom Eugenol, dem es in chemischer Hinsicht sehr ähnlich war, stark abwich. Er nannte es Isoeugenol und glaubte nun sicher annehmen zu dürfen, dass, wenn im Isoeugenol die Gruppe $CH\text{-}CH\text{-}CH_3$ vorhanden ist, im Eugenol nur die Allylgruppe enthalten sein könne.

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX 372. [2]) Ber. 15, 2069.

War nun einmal die Constitution aufgeklärt und sicher erkannt, so war die nächste Aufgabe die, die Eigenschaften und Reactionen der beiden isomeren Gruppen zu studieren und die gewonnenen Resultate bei Verbindungen mit ähnlicher Seitenkette anzuwenden, um so leicht und sicher bestimmte Reactionen aufzufinden, durch welche entschieden werden konnte, welches Radical in einem gegebenen Fall vorliegt.

Eykmann ist zwar der Meinung, dass die Ermittlung der optischen Constanten am sichersten zu dieser Entscheidung führen. Aber auch im chemischen Verhalten traten bestimmte Verschiedenheiten hervor, wie z. B. die schon länger erkannte Möglichkeit der Umwandlung der Verbindungen mit der Allylgruppe in solche mit der Propenylgruppe; der verschiedene Verlauf der Oxydation der Dibromide der beiden isomeren Radicale etc.

Schon seit einer Reihe von Jahren wurde von Hell und seinen Schülern in diesem Sinne hingearbeitet. Namentlich sind ausser den Derivaten des Anethols auch die des Eugenols und seiner Aether näher untersucht.

Bei der Einwirkung von Brom auf Eugenol erhielt Cahours[1]) zähflüssige, klebrige Massen die er nicht zu entfärben oder zur Krystallisation zu bringen vermochte. Nicht bessere Resultate erzielte Wassermann, der zwar bei der Einwirkung von Brom auf Methyleugenol ein festes krystallisiertes Tribromid erhielt, dem es aber nicht geglückt ist, Bromprodukte des freien Eugenols darzustellen.

Trotz diesen wenig einladenden Erfahrungen nahm Hell die Untersuchungen über Bromderivate wieder auf und es ist ihm auch gelungen durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Eugenol das feste Dibromeugenoldibromid und durch Reduktion desselben mittelst Zinkstaub in alkoholischer Lösung das Dibromeugenol zu erhalten. Hell und v. Boyen constatirten die merkwürdige Thatsache, dass, so lange die beiden Bromatome in der Seitenkette zugegen sind, es unmöglich ist den Hydroxylwasserstoff durch Metalle zu ersetzen. Werden dagegen die beiden Bromatome

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 320.

der Seitenkette durch Zinkstaub weggenommen, so tritt wieder der Phenolcharacter des Eugenols deutlich hervor, so dass es möglich war, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Dibromeugenolkalium das Dibrommethyleugenol, ein nur schwierig krystallisirender bei 29,5° schmelzender Körper und durch Bromirung desselben, das auf gewöhnlichem Wege nicht darstellbare Dibrommethyleugenoldibromid zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Brom auf Eugenolaether entstehen nach Hell und von Boyen[1]) nur Monobromdibromide und durch deren Reduction die Monobromeugenolaether. Das Monobrommethyleugenoldibromid schmilzt bei 77° und liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, den Monobromeugenolmethylaether, der bei 185° unter einem Druck von 40 mm siedet. Auch die Bromderivate des Aethylaethers wurden von Hell und Auwandter in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen, Das Dibromaethyleugenol stellt ein hellgelbes Oel dar, das beim Abkühlen erstarrt und bei 20° schmelzende Krystalle bildet.

Durch Einwirkung von Kaliumacetat auf die Dibromide der gebromten Eugenolaether ist es möglich ein Bromatom durch den Essigsäurerest zu ersetzen, wobei aber nicht krystallisirende Verbindungen resultiren. Durch Oxydation der aus dem Dibrommethyleugenoldibromid erhaltenen Acetats mit Chromsäure in Eisessig geht dasselbe in den Aldehyd der Dibromdimethylprotocatechusäure (Dibromveratrumaldehyd) über.

Die von v. Boyen, ausführlicher von Auwandter[2]) und namentlich von Gussmann[3]) ausgeführten Oxydationen der gebromten Eugenolaether mit Chamäleon in alkalischer Lösung führten zu gebromten Veratrumsäuren bezw. zu gebromten Aethylmethylprotocatechusäuren. Auwandter untersuchte die Dibromdimethylaetherprotocatechusäure, Blätter oder Schuppen vom Schmelzpunkt 181° und eine Reihe ihrer Salze Ag-, Cu-, Zu-, Ba-, Ca-Salz, sowie die Dibrommethylaethylaetherprotocatechu-

[1]) Ber. 21, 1393. [2]) Inauguraldissertation, Erlangen 1887. [3]) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1893.

säure, eine ähnlich aussehende Verbindung vom Schmelzpunkt 171—172° und ihre Salze näher.

Gussmann stellte noch weitere Derivate dieser Säuren her und dehnte seine Untersuchungen auch noch auf die Monobromdimethylaetherprotocatechusäure (Monobromveratrumsäure) und deren wichtigste Derivate aus.

Im Vergleich zu diesen Untersuchungen über Eugenolderivate, war über das Verhalten und die Eigenschaften des Isoeugenols recht wenig bekannt. Ausser der Synthese des Isoeugenols durch Tiemann, sind namentlich die Arbeiten von Eykmann[1]) hier zu erwähnen. Eykmann beschäftige sich hauptsächlich mit der von Gerichten[2]) erkannten Umlagerung von Verbindungen mit der Allylgruppe in solche mit der Propenylgruppe beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Eugenol stellte er die interessante Thatsache fest, dass dessen Aether sich viel leichter umwandeln als das freie Eugenol. Erst durch Anwendung von Amylalkohol ist es ihm gelungen die Umwandlung des Eugenols zu erreichen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. C. Hell wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt, um näheren Aufschluss über das Isoeugenol und dessen Aether zu erhalten und um die Unterschiede im Verhalten einer Propenyl- und Allylgruppe konstatieren zu können.

---

[1]) Ber. 23, 860. [2]) Ber. 9, 1477.

Isoeugenol.

Bei der Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol hielt ich mich an die Vorschrift von Tiemann[1]) 12,5 Th. Kalihydrat wurden in 18 Th. Amylalkohol gelöst, das ungelöste Kaliumcarbonat entfernt und nun die Lösung mit 5 Th. Eugenol während 25 Stunden im Oelbad auf 130—140° erhitzt. Hierauf wurde der Amylalkohol durch Wasserdampf abgetrieben und nach Abscheidung mit vsrdünnter Säure das Isoeugenol ebenfalls im Wasserdampfstrom destilliert, was ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, da das Oel nur schwierig sich mit Wasser übertreiben lässt. Hiebei bleibt ein grosser Theil als harzartige Masse zurück. Ein anderer Theil des übergetriebenen Oels bleibt längere Zeit als Emulsion im Wasser suspendirt, so dass es nötig ist, dasselbe durch Extraction mittelst Aether wieder zu gewinnen. Das übergegangene Oel besitzt den Siedepunkt 261—262° und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die sich mit der Zeit gelb färbt.

Bromirung des Isoeugenols.

Bei der Bromirung wurde die Vorschrift, wie sie Hell und Chasanowitz[2]) für das Eugenol angeben, innegehalten. Es zeigte sich hiebei, dass in noch höherem Grade als beim Eugenol jede Erwärmung während und nach der Bromirung vermieden werden muss und dass gleichfalls jede Spur von Feuchtigkeit auszuschliessen ist, wenn das Produkt krystallinisch erstarren soll.

10 gr. Isoeugenol wurden in ebenso viel absolutem Aether gelöst und tropfenweise unter starker Kühlung durch Wasser 10 ccm Brom eingetragen. Das Kölbchen, in welchem die Bromirung vorgenommen wurde, wurde mittelst der Wasserstrahlpumpe evacuirt, die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene

[1]) Ber. 24, 2871. [2]) Ber. 18, 823.

halbfeste Masse abgesaugt und mit Eisessig nachgewaschen, wodurch ein ziemlich weisses Produkt erhalten wurde. Die so erhaltene krystallinische Masse ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Petroläther.

Wegen dieser Schwerlöslichkeit der Verbindung in Petroläther kann man auch den Inhalt des Kölbchens, nachdem das Brom eingetragen ist, mit Petroläther versetzen, wobei sich zwei Schichten bilden, von denen die untere nach längerem Schütteln zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Da bei allen diesen Bromirungen die erhaltenen Produkte stark mit Brom verunreinigt waren, wurde die Brommenge vermindert und nur 2 Mol. Brom, die zur Bildung eines Monobromdibromids ausreichen, in Anwendung gebracht. Hiebei zeigte sich, dass das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Produkt noch leichter erstarrte und viel reiner und fester war, als das mit 3 Mol. Brom erhaltene.

Beide Produkte schmolzen, aus wenig Eisessig umkrystallisiert, bei derselben Temperatur 138°—139° und gaben auch bei der Analyse denselben Bromgehalt.

Produkt mit 3 Mol. Brom (vermeintliches Dibromdibromid)

0,137 gr Substanz gaben 0,1922 gr AgBr = 59,7 % Br

0,1417 gr „ „ 0,197 „ „ = 59,49 % Br

Produkt mit 2 Mol. Brom (Tribromid):

0,1635 gr Subst. gaben 0,2268 gr AgBr = 59,65 % Br

Alle diese Zahlen stimmen mit einem Monobromisoeugenoldibromid überein, welches 59,85 % Brom verlangt.

Es ist dieser Unterschied im Verhalten des Eugenols und Isoeugenols gegen Brom sehr bemerkenswert. Während aus dem Eugenol auch bei ungenügendem Bromzusatz immer nur das Dibromeugenoldibromid erhalten werden konnte, lässt sich das Isoeugenol, auch wenn überschüssiges Brom vorhanden ist, unter gleichen Bedingungen bei niederer Temperatur nicht weiter als bis zu einem Monobromisoeugenoldibromid bromiren. Es zeigt dies Verhalten, dass nicht blos die freie Hydroxylgruppe, sondern auch die Constitution der Allylgruppe bezw. die mehr oder weniger

grosse Nähe, welche die Bromatome bei ihrer Anlagerung an die Seitenkette durch deren verschiedene Constitution in Bezug auf den aromatischen Kern erfahren, ebenfalls von Einfluss auf den Substitutionsvorgang im Kern selber ist.

Bei dem Isoeugenol ist es sogar möglich, durch Anwendung von nur 1 Mol. Brom und möglichst vorsichtigen Zusatz desselben die Bromwasserstoffentwicklung fast ganz zu vermeiden und ein festes krystallisiertes, reines Dibromadditionsprodukt zu erhalten, das sich jedoch sehr veränderlich erwies und an der Luft alle möglichen violetten bis dunkelblauen Färbungen annahm. Aus diesem Grunde ist es auch schwer zu krystallisieren. Aus Alkohol und Aether schied es sich meistens als Oel ab, aus Petroläther konnte es in weissen Krystallen erhalten werden, die sich aber auch wieder nach ganz kurzer Zeit violett färbten. Eine vorläufige Schmelzpunktsbestimmung ergab 86—87°.

Bei weitem weniger veränderliche Produkte konnten aus dem Methyl- und Aethyläther erhalten werden, weshalb die Untersuchungen in dieser Richtung beschränkt wurden.

Aether des Isoeugenols.

Um solche Aether darzustellen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder kann man vom Isoeugenol ausgehen und dieses durch Kochen mit alkoholischem Kali und Halogenalkylen in Isoeugenoläther umwandeln, oder man wandelt die Aether des Eugenols in Isoeugenoläther um. Da die Aether des Eugenols leicht dazustellen sind und die Umwandlung derselben in Isoeugenoläther viel, viel leichter von statten geht, als die schon beschriebene Umwandlung des freien Eugenols, so wird man natürlich den letzteren Weg vorziehen.

Zur Darstellung des Isoeugenolmethyläthers wurde nach der Vorschrift von Eykmann[1]) verfahren. Die Umwandlung des Methyleugenols, das leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Eugenolnatrium in alkoholischer Lösung erhalten werden kann,

[1]) Ber. 23, 860.

geht nach den Angaben von Eykmann glatt von statten, was von mir bestätigt werden kann. 100 gr Methyleugenol, 350 gr Aethylalkohol und 240 gr Kalihydrat wurden 24 Stunden im Wasserbad erhitzt, der Alkohol nach Zusatz von Wasser abdestilliert und dadurch der Aether völlig abgeschieden.

Noch leichter und reiner wegen des festen krystallisierbaren Charakters lässt sich das Aethylisoeugenol in ganz analoger Weise, wie der Methyläther, erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle konnte es in schön perlmutterglänzenden, weissen Blättchen erhalten werden, welche, wie Eykmann angiebt, bei 63° schmelzen.

Bromprodukte des Isoeugenolaethyl und Methylaethers.

Beim Zusammenbringen des Methyläthers mit Brom entsteht das schon von Ciamician und Silber[1]) dargestellte, aber nicht näher untersuchte Methylisoeugenoldibromid:

$$C_6H_3\ (OCH_3)\ (OCH_3)\ C_3H_5Br_2.$$

Die beiden Forscher schreiben dabei Anwendung einer starken Kältemischung und sechsfache Verdünnung mit Eiteläther und Entfärbung mit schwefliger Säure vor. Die Darstellung kann aber wesentlich vereinfacht werden, indem man sich an das bei der Darstellung des Isoeugenoldibromids benutzte Verfahren hält. Als Kühlungsmittel genügt kaltes Wasser. 5 gr Methylisoeugenol wurden in 5 gr absolutem Aether gelöst und tropfenweise Brom eingetragen. Schon gegen Ende der Bromirung scheidet sich das Bromid schön weiss ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Aether und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt, wie Ciamician und Silber angeben, bei 101°.

Zur Darstellung des Aethylätherdibromids wurden 10 gr Aethylisoeugenol in Aether gelöst und tropfenweise die berechnete Menge Brom (2,7 ccm) eingetragen. Schon während der Bromirung machte sich eine Abscheidung von weissen Krystallen geltend. Das Dibromid ist leicht löslich in Aether, Petroläther,

[1]) Berl. 23, 1167.

Alkohol und Eisessig und wurde aus letzterem umkrystallisiert. Schmelzpunkt 100°. Es bildet weisse, seidenglänzende Nädelchen, die sich nach längerer Zeit rötlich färben.

Analyse:

0,1862 gr Subst. gaben 0,1985 gr AgBr = 45,37 % Br
0,155 gr „ „ 0,1653 gr „ = 45,38 % Br
Berechnet = 45,45 % Br

Für ein Dibromid

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C_3H_5Br_2.$$

Im Kern substituierte Isoeugenoläther konnten auf direktem Wege nicht erhalten werden, d. h. nicht in krystallisiertem Zustand. Bei Anwendung höherer Temperatur erhält man immer nur zähe, braune Massen, die absolut nicht zur Kristallisation gebracht werden können. Wie weiter unten gezeigt werden wird, sind solche Verbindungen auch auf Umwegen darzustellen versucht worden, leider aber mit negativem Erfolg.

Bei den Bromiden der Eugenols wurde hervorgehoben, dass die an der Seitenkette angelagerten Bromatome leicht durch Zinkstaub wieder beseitigt werden können. Als versucht wurde, in analoger Weise auch bei dem Monobromisoeugenoldibromid und den Dibromiden der Isoeugenoläther die gleiche Reduktion in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub vorzunehmen, zeigte sich, dass hier nicht die geringste Einwirkung sich zu erkennen gab, was wieder als ein höchst charakteristischer Unterschied zwischen Engeuol und Isoeugenol vermerkt zu werden verdient.

Neue Methode zur Darstellung von Ketonen.

In besonders charakteristischer Weise äusserte sich das Verhalten der Dibromide des Isoeugenols und seiner Aether gegen die Einwirkung von Natriumäthylalkoholat. Ich habe diese Einwirkung besonders eingehend bei dem Isoeugenoläthylätherdibromid untersucht.

Wird das Dibromid des Aethylisoeugenols in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumäthylat versetzt, so macht sich unter stürmischer Reaktion und Erwärmung eine Abschei-

dung von BrNa bemerkbar. Es wurde die Bromnatriumabscheidung durch Kochen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols erhält man auf Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, das unter vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung sich destillieren lässt. Unter 16 mm Druck geht es bei 177,5° konstant über. Bei der ersten Destillation ist das Destillat ganz farblos, bei wiederholter Destillation färbt sich dasselbe, ohne dass der Siedepunkt sich ändert, gelblich und nimmt einen eigentümlichen acetalartigen Geruch an. Das spez. Gewicht wurde bei 20° $d_{20} = 1{,}039$ bestimmt.

Analyse:

0,2264 gr Subt. gaben 0,5901 gr CO_2 und 0,1794 gr H_2O
$= 71{,}08\,\%$ C und $8{,}74\,\%$ H

0,261 gr Oel gaben 0,6777 gr CO_2 und 0,2014 gr H_2O
$= 70{,}81\,\%$ C und $8{,}57\,\%$ H

Die gewöhnliche Wirkungsweise von Natriumalkoholat auf Dibromide besteht meistens in einer doppelten Bromwasserstoffabspaltung. Die erhaltenen Zahlenwerte lassen aber hier nicht entfernt eine solche Annahme zu, sondern die Resultate stimmen am besten mit einer Verbindung von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C\ (OC_2H_5) = CH{-}CH_3$$

welche $71{,}18\,\%$ C und $8{,}47\,\%$ H verlangt.

Die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dibromid hätte sich somit in der Weise gestaltet, dass eines der Bromatome in Verbindung mit Wasserstoff als Bromwasserstoff abgespalten, das andere dagegen durch Aethoxyl ersetzt worden wäre. Welche Reaktion zuerst eintritt und warum die obige Formel gewählt werden muss und nicht die isomere

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH{=}C\ (OC_2H_5)\ CH_3$$

das wird durch die weiteren Untersuchungen ersichtlich sein.

Ganz sonderbar verhält sich dieses Oel, wenn es in dünner Schicht der Luft des Laboratoriums ausgesetzt wird, indem es in grosse, farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle umgewandelt wird, während es im verschlossenen Gefäss auch in Berührung mit reinem Wasser sich nicht weiter verändert und namentlich seine flüssige Beschaffenheit beibehält. Der letztere Umstand

brachte mich auf die Vermutung, dass die säurehaltige Luft des Laboratoriums die Ursache der Umwandlung in die kristallisierte Verbindung sei.

In der That kann man diese Umwandlung rasch in wenigen Minuten herbeiführen, wenn man das Oel mit verdünnten Säuren, Salz oder Salpetersäure zusammenbringt. Unter deutlich wahrnehmbarer, beträchtlicher Erwärmung geht dann die Umwandlung in die feste Verbindung vor sich.

Das feste Produkt kann leicht aus Alkohol, Petroläther und Eisessig krystallisiert werden. Schmelzpunkt 62°.

Analyse:

0,217 gr Substanz gaben 0,5491 gr CO_2 und 0,1461 gr H_2O = 69,01% C und 7,48% H

0,1814 gr „ „ 0,4605 gr CO_2 und 0,1266 gr H_2O = 69,23% C und 7,78% H.

Diese Resultate stimmen am besten auf eine Verbindung:

$$C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ OCH_3 \\ C(OH)=CH-CH_3 \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ OCH_3 \\ CO-CH_2-CH_3 \end{cases}$$

welche 69,23% C und 7,69% H verlangt.

Die Umwandlung des Oels in das feste Produkt würde somit in einer Abspaltung von Alkohol und Eintritt von Wasser bestehen, und in der That gelingt es leicht, die Abspaltung des Alkohols experimentell nachzuweisen. Bringt man einige Gramme des Oels in einem verschlossenen Gefäss mit verdünnter Säure zusammen und destilliert die von dem fest gewordenen Produkt abgegossene Flüssigkeit teilweise ab, so lässt sich in dem ersten Destillat der Alkohol durch kohlensaures Kali in Substanz als Oelschicht abscheiden und durch den Geruch, sowie die Aldehyd, Jodoform und Essigesterreaction als solcher aufs unzweideutigste konstatieren.

Theoretische Erwägungen machen es aber wahrscheinlich, dass zugleich mit der Abspaltung von Alkohol und Eintritt von Wasser eine Atomverschiebung stattfindet, so dass ein Keton gebildet würde. Nachdem einmal feststeht, dass das Oel, welches

einen Aether darstellt, mit Säuren verseift wird, so kann sich in erster Linie nur der ungesättigte Alkohol

$$RC(OH) = CH—CH_3$$

bilden. Aber nach den anderweit gemachten Erfahrungen ist eine solche Atomgruppierung nicht existenzfähig, sondern lagert sich sofort um unter Bildung einer gesättigten Verbindung. Wo man z. B. die Bildung des Vinylalkohols CH_2: CHOH erwarten sollte, da erhält man immer den isomeren Acetaldehyd. Die Gruppierung C C(OH)=CH_2 lagert sich ebenfalls um in C-CO-CH_3. Dass in Wirklichkeit auch diese Umlagerung stattgefunden hat, das werden die weiteren Untersuchungen bestätigen.

In der ganz gleichen Weise verlief die Einwirkung des Alkoholats auf das Methylisoeugenoldibromid. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung desselben mit Natriumalkoholat machte sich unter stürmischer Reaktion und Erwärmung eine Abscheidung von Bromnatrium bemerkbar. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasser völlig abgeschiedene Oel siedet unter 15 mm Druck bei 192—193°. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt es sich nicht destillieren. Ein grosser Teil ging bei 285—290° über. Bei der Analyse ergab sich ein kleiner Bromgehalt, der jedenfalls davon herrührt, dass demselben ein im Kern bromirtes Derivat beigemengt war.

Das Oel wurde nun ebenfalls mit verdünnten Säuren zusammengebracht, worauf starke Erwärmung eintrat. In ganz kurzer Zeit war die Masse fest. Es bildeten sich grosse, hübsch ausgebildete Krystalle des triclinen Systems, die oft mehrere Millimeter gross waren. Der Körper löst sich leicht in Petroläther, Aether und Alkohol und wurde aus letzterem umkrystallisiert. Schmelzpunkt 59°. Auch jetzt waren noch geringe Spuren von Brom nachzuweisen. Während, wie schon früher erwähnt, das Oel selbst einen sehr angenehmen Geruch besitzt, sind die Krystalle vollständig geruchlos.

Analyse:

0,1405 gr Subst. gaben 0,3555 gr CO_2 und 0,1064 gr H_2O
= 69,79% C und 8,40% H

0,1298 gr Subst. gaben 0,3293 gr CO_2 und 0,0933 gr H_2O
= 69,18 % C und 7,93 % H
Berechnet = 68,04 % C und 7,21 % H

Für die Formel

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) $CO\text{-}CH_2—CH_3$.

Die Resultate stimmen hier nicht so gut mit der aufgestellten Formel überein, wie beim Aethylderivat, was jedoch darauf zurückzuführen sein dürfte, dass, wie schon Eykmann beobachtete, bei der Methylierung des Eugenols auch eine teilweise Methylierung im Kern stattfindet.

Welche der oben angedeuteten beiden Formeln dem festen Produkt zu Grunde gelegt werden muss, das konnte am leichtesten durch Reactionen entschieden werden, die für die angenommenen Gruppen — Keto und Hydroxylgruppe — am charakteristischsten waren. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin gelang es mit Leichtigkeit ein stickstoffhaltiges Produkt zu fassen.

Hydrazone.

Die auf die Formel C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) $CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ berechnete Menge Phenylhydrazin wurde in Wasser und einigen Tropfen Eisessig gelöst und 2 gr der Verbindung hinzugefügt. Bei dem Erwärmen im Wasserbade schied sich ein Oel ab, das nach etwa 24 Stunden fest wurde. Einmal fest, lässt sich die Verbindung leicht aus Alkohol umkrystallisieren, in welchem es, ebenso wie in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich ist, sehr schwer dagegen in kaltem und heissem Petrolaether. Am schönsten erhält man es durch Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, farblosen Nädelchen. Schmelzpunkt 87°.

Analyse:

0,2945 gr Subst. gaben 24,5 ccm N bei 746 mm Druck und 16°
= 9,71 % N.

0,174 gr Subst. gaben 0,4630 gr CO_2 und 0,1200 gr H_2O
= 72,52 % C und 7,31 % H.

Ber.: 9,76 % N; 72,72 % C und 7,97 % H.

Für die Formel:

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) C $(HN_2C_6H_5)$ — $CH_2—CH_3$.

In ganz gleicher Weise wurde das Hydrazon des Methylaethers dargestellt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie beim Aethylderivat, nur ist es noch weniger beständig als jenes. Schmelzpunkt 103°.

Analyse:

0,2123 gr Subst. gaben 18,6 ccm N bei 16° und 750 mm Druck = 10,08% N.

0,211 gr Subst. gaben 18,5 ccm N bei 15° und 750 mm Druck = 10,18% N.

Für die Formel

C_6H_3 (OCH_3) (OCH_3) C $(HN_2C_6H_5)$ $CH_2—CH_3$.

Diese Resultate wurden bereits in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft (Ber. 28, 2089; 23, 2835) veröffentlicht, als sie nachträglich völlige Bestätigung fanden durch eine Privatmitteilung des Herrn Prof. Wallach in Göttingen. Doch findet das ätherartige Zwischenprodukt in dessen Abhandlung[1]) mit keinem Worte Erwähnung.

Der ganze Reaktionsverlauf des Natriumäthylats auf Dibromide aromatischer Propenylverbindungen ist aber kein so einfacher, wie das bisher angenommen wurde und wie dies auch von Wallach und Pond bei ihren die gleiche Reaktion betreffenden Untersuchungen angedeutet worden ist, sondern ausser dem Aethyläther des α-Propenylalkohols RC (OC_2H_5) CH—CH_3 durch dessen Verseifung mit Wasser oder verdünnten Säuren erst das Keton RCO CH_2CH_3 entsteht, indem der α-Propenylalkohol nicht existenzfähig zu sein scheint, ist es möglich, noch ein drittes, bromhaltiges Zwischenprodukt zu isolieren und aus diesem, je nach der weiteren Behandlungsweise, sehr verschiedenartige Produkte zu gewinnen.

Auf dieses Zwischenprodukt bin ich aufmerksam geworden, als bei einer wiederholten Darstellung des Ketons die Zeit des Kochens im Wasserbade nur etwa auf eine halbe Stunde ausgedehnt wurde. Beim Abdestillieren des Alkohols und Versetzen mit Wasser schied sich ein dem Propenyläther ähnliches Oel ab, nur war es entschieden dickflüssiger und bei der Destillation im

[1]) Ber. 28, 2714.

Vacuum ging es auch um einige Grade höher über. Während der Propenyläther unter einem Druck von 16 mm bei 177,5° überdestillierte, siedete das neue Oel unter einem 2 mm geringerem Druck zwischen 180—182°; die Analyse zeigte denn auch einen beträchtlichen Bromgehalt (16.51% Br.); ein Resultat, welches darauf hinwies, dass ein Gemisch zweier Körper, voraussichtlich des Propenyläthers und eines weiteren bromhaltigen vorliegen musste, dessen Trennung durch fraktionierte Destillation bei den naheliegenden Siedepunkten selbstverständlich nicht möglich war. Wird dieses bromhaltige Gemisch aufs neue mit überschüssigem Natriumäthylat gekocht, so findet zwar eine neue Bromnatriumabscheidung statt, aber die Einwirkung geht jetzt viel langsamer und träger von statten und auch nach mehrstündigem Kochen lässt sich in dem abgeschiedenen Oel noch ein kleiner Gehalt an Brom konstatieren.

Um den Propenyläther zu erhalten, müssen die Lösungen des Dibromids und des Alkoholats möglichst concentriert in der Siedehitze zusammengefügt werden. Am besten giesst man das in wenig Alkohol gelöste Dibromid in das in einem grösseren Rundkolben befindliche siedend heisse Alkoholat, wobei aber Vorsicht geboten ist, da sonst bei der plötzlich erfolgenden stürmischen Reaktion das Gemisch durch den mit dem Kolben verbundenen Kühler hinausgeschleudert werden könnte. Hierauf muss ein zweistündiges Kochen erfolgen.

Diese Thatsachen führten mich darauf, der Frage näher zu treten, ob nicht das Natriumäthylat, für welches man ja schon aus dem entstehenden Endprodukt, eine doppelte Wirkungsweise, Abspaltung des einen Broms als Bromwasserstoff und Ersatz der andern durch die Aethoxylgruppe anzunehmen genötigt war, unter bestimmten Bedingungen in einer Weise reagieren könnte, dass die beiden Phasen getrennt von einander zur Wahrnehmung gebracht werden könnten.

Der einfachste Weg zur Erreichung dieses Zieles war jedenfalls der, zunächst auf 1 Mol. des Propenyldibromids nur 1 Mol. Natriumäthylat zur Einwirkung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde 1,3 gr Natrium in ziemlich viel absolutem Alkohol gelöst

und in die gleichfalls alkoholische Lösung von 20 gr Aethylisoeugenoldibromid eingetragen. Sofort nach dem Versetzen der beiden Lösungen wurde der Alkohol abdestilliert und das durch Zusatz von Wasser völlig abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestilliert. Das hiebei zurückbleibende Oel erstarrte nicht, auch nicht nach wochenlangem Stehen, und nachdem es in einer Vacuumröhre längere Zeit auf 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde und somit angenommen werden konnte, dass jede Spur von Aether oder Feuchtigkeit beseitigt war. Wurde dasselbe jedoch im Vacuum der Destillation unterworfen, so ging es zwischen 185—187° bei 15 mm Druck als farbloses, dickes, schweres Oel über, das nach ganz kurzer Zeit in der Vorlage zu schönen irisierenden Blättchen erstarrte. Nach einigen Stunden zeigte sich die Masse grün bis blau gefärbt. Die neue Verbindung erwies sich stark bromhaltig; sie wurde der Reihe nach aus Alkohol, Aether, Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. Einmal rein, ist das Produkt beständig. Aus den drei ersteren Lösungsmitteln wird das Bromid in feinen perlmutterglänzenden Blättchen, aus letzterem Lösungsmittel in grossen messbaren, treppenförmig über einander gelagerten Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 72° Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1893 gr Subtanz gaben 0,1305 gr AgBr = 29,34 % Br
0,2028 gr „ „ 0,1391 gr „ = 29,20 % Br
0,1866 gr „ „ 0,3611 gr CO_2 und 0,1142 gr H_2O = 52,75 % C und 6,86 % H
0,2068 gr „ „ 0,4002 gr CO_2 und 0,1092 gr H_2O = 52,77 % C und 5,86 % H

Berechnet 29,5 % Br; 53,13 % C und 5,52 % H,
wenn die Formel

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH{=}CBr{-}CH_3$$

zu Grunde gelegt wird. Ich wähle die Formel $RCH{=}CBr{-}CH_3$ und nicht auch die in Frage kommende $RCBr{=}CH{-}CH_3$ aus den weiter unten zu besprechenden Gründen.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass bei der Einwirkung

von 1 Mol. Natriumäthylat auf das Aethylisoeugenoldibromid die Verbindung

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH{=}CBr{-}CH_3$$

eine gebromte Propenylverbindung entstanden ist und es gewänne darnach den Anschein, als ob die primäre Einwirkung des Natriumäthylats auf das Propenyldibromid in der Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff bestanden hätte.

Dass diese Auffassung jedoch eine irrige ist, das haben eingehendere Versuche mit dem aus der Einwirkung des Aethylats auf das Dibromid entstehenden Produkt vor stattgefundener Destillation gezeigt.

Wird nämlich dieses ölige Zwischenprodukt, nachdem es durch Erwärmen im Vacuumrohr auf 100° von allen flüchtigen Beimengungen befreit, im Oelbad in einem kleinen Kölbchen über 200° erhitzt, so tritt gegen 225—230° eine Zersetzung ein und in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet sich eine Flüssigkeit, die man sofort als reinen Alkohol erkennen kann.

Die gleiche Abspaltung von Alkohol erfolgt aber auch schon bei der Siedetemperatur von 185—187° unter 15 mm Druck und so kommt es, dass in der Vorlage nicht mehr das unveränderte Produkt der Einwirkung des Aethylats auf das Dibromid, dessen Zusammensetzung nach allem diesem gleich

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH\ (OC_2H_5)\ CHBr{-}CH_3$$

angenommen werden muss, sondern eine Verbindung, die 1 Mol. Aethylalkohol weniger enthält, sich verdichtet.

Auch die Analyse des durch Waschen und Trocknen möglichst rein dargestellten Zwischenprodukts lässt sich für diese Auffassung geltend machen:

0,2434 gr Oel gaben 0,144 gr Ag Br. = 25,3 % Br.
0,2563 „ „ „ 0,1533 „ „ = 25,50 % Br.
0,349 „ „ „ 0,6554 „ CO_2 und 0,2006 gr H_2O = 52,02 % C und 6,31 % H
0,2668 „ „ „ 0,522 „ CO_2 und 0,1544 gr H_2O = 53,29 % C und 6,38 % H

Ber: 25,23 % Br; 52,9 % C und 6,62 % H.

Bessere Resultate waren bei dieser Reinigungsmethode gewiss nicht zu erwarten.

Dass in der That der aus dieser Verbindung bei der Destillation erhaltene krystallisierte Körper eine ungesättigte Propenylverbindung darstellt, ergab sich auch daraus, dass dieselbe ohne Auftreten von Bromwasserstoff sich sehr energisch mit Brom verband.

Zwei Gramm der reinen Verbindung wurden in der fünffachen Menge Aether gelöst und die berechnete Menge Brom, 0,4 ccm zugetröpfelt. Hierauf wurde das Lösungsmittel mittelst der Wasserstrahlpumpe verflüchtigt; nach einiger Zeit schieden sich weisse, sehr harte Krystalle ab, welche durch Absaugen und Nachwaschen mit Aether ganz weiss erhalten werden konnten.

Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Aether und Petrolaether, schwer in heissem. Beim Kochen mit Alkohol wird es verändert und kann dann nicht mehr krystallisiert erhalten werden. Er schmilzt bei 107°.

Analyse:

0,1936 gr Subst. gaben 0,2527 gr Ag Br. = 55.67 % Br.
0,1937 „ „ „ 0,2513 „ „ = 55.50 % „
Berechnet: = 55,57 % Br.

für C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CHBr — CBr_2 — CH_3.

Wie zu erwarten war, hält diese gebromte Propenylverbindung, ähnlich den Bromaethylen, Brompropylen u. s w. das Bromatom sehr fest gebunden. Vergeblich war die Mühe, durch Kochen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung einen Austausch gegen den Essigsäurerest zu bewirken. Nur einer erneuten Einwirkung von Natriumaethylat zeigte es sich zugänglich und diese Reaction ist von um so grösserem Interesse, als dadurch ein Aufschluss über die Stellung des Bromatoms in der Propenylgruppe zu erlangen war.

Wenn 1 Mol. Natriumaethylat auf das Dibromid einer Propenylverbindung einwirkt und dabei, wie nachgewiesen wurde, ein Bromatom gegen Aethoxyl ausgetauscht wird, so war noch die weitere Frage aufzuklären, welches von diesen beiden Bromatomen des Dibromids bei diesem Austausch beteiligt ist. Wird

das in der β-Stellung zum aromatischen Kern befindliche Bromatom durch die Aethoxylgruppe ersezt, so musste aus dem so gebildeten Aether

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CHBr—CH\ (OC_2H_5)\ —\ CH_3$$

durch Austreten von Alkohol das α-gebromte Propenyl

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CBr=CH—CH_3$$

entstehen und es war zu erwarten, wenn jetzt bei einer neuen Einwirkung von Natriumaethylat das noch vorhandene Brom durch Aethoxyl ersetzt wird, der gleiche Propenylaether

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C\ (OC_2H_5)=CH—CH_3$$

entstehe, der auch aus dem Dibromid bei der Behandlung mit überschüssigem Aethylat sich bildet und aus dem durch Verseifung das bekannte Keton

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

hervorgeht.

Wird jedoch das in der α-Stellung befindliche Brom zuerst durch Aethoxyl ersetzt, so musste die aus dem gebildeten Aether

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH\ (OC_2H_5)\ CHBr\text{-}CH_3$$

durch Alkoholabspaltung hervorgehende gebromte Propenylverbindung

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH=CBr—CH_3$$

das Brom in der β-Stellung enthalten und bei der Einwirkung des Aethylats musste daraus, vorausgesetzt, dass keine Atomverschiebung eintrat, ein neuer Aether

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH=C\ (OC_2H_5)—CH_3$$

bezw. durch Bromwasserstoffaustritt eine Allylenverbindung

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C=C—CH_3$$

zum Vorschein kommen.

Die Versuche haben in der That ergeben, dass die Reaction in letzterem Sinne verläuft. Wird die gebromte Propenylverbindung mit Natriumaethylat in der üblichen Weise behandelt, so scheidet sich wieder Bromnatrium ab und das nach dem Abdestillieren des Alkohols und Versetzen mit Wasser sich ausscheidende Oel erstarrt sofort nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen, der durch scharfes Absaugen und Auswaschen mit angesäuertem Wasser und successives Umkrystallisieren aus Alkohol

und Petrolaether in langgestreckten harten Krystallen, denen immer eine gelbliche Farbe anhaftet, erhalten werden kann. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle verschwindet die letztere und man erhält dann den Körper in rein weissen, derben Krystallen von rhombischem Habitus, mit stark abgerundeten Flächen, so dass eine Messung damit wohl kaum möglich sein dürfte. Sie sind in kaltem Aether, Alkohol und Petrolaether ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in den betreffenden heissen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C{=}C{-}CH_3$$

d. h. einem Derivat des Allylens gut übereinstimmen:

0,1986 gr Subst. gaben 0,549 gr CO_2 und 0,131 gr H_2O
= 75,37 % C und 7,44 % H

0,2007 gr „ „ 0,557 gr CO_2 und 0,1327 gr H_2O
= 75,63 % C und 7,32 % H

Berechnet = 75,70 % C und 7,36 % H.

Die neue Verbindung vereinigt sich, ohne dass Bromwasserstoff auftritt, mit grosser Energie mit Brom. Dabei wurden aber, wie die Versuche ergaben, nur zwei Bromatome aufgenommen und nicht wie bei der angenommenen dreifachen Kohlenstoffbindung zu erwarten war, vier. Das Bromadditionsprodukt scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden Blättchen ab; beim Umkrystallisieren aus Petrolaether lassen sich, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet wird, grössere sechsseitige, dünne Tafeln erhalten, während beim raschen Erkalten der heissgesättigten Lösung sich kleine, weisse Blättchen abschieden. Schmelzpunkt 74°.

Analyse:

0,1407 gr Subst. gaben 0,1517 gr Ag Br = 46,12 % Br.

Diese Zahl stimmt auf ein Dibromid, welches 45,71 % Br verlangt.

Die geringere Verbindbarkeit mit dem Brom deutet darauf hin, dass möglicherweise eine Polymerisation der aromatischen Allylenverbindung eingetreten ist.

Durch diese mitgeteilten Beobachtungen ist der Gang der Reaction bei der Einwirkung des Natriumaethylats auf die Propenyldibromide nun vollständig aufgeklärt. Das alkoholische Kali wirkt nicht, wie Wallach und Pond angenommen haben, in der Weise ein, dass Bromwasserstoff sich abspaltet und gleichzeitig das zweite Bromatom durch Aethoxyl ersetzt wird, sondern der Vorgang lässt sich in zwei deutlich von einander unterscheidbare Phasen zerlegen. In der ersten Phase wird das zum aromatischen Kern in der α-Stellung befindliche Brom durch Aethoxyl ersetzt und erst in der zweiten Phase findet, wenn genügend Alkali vorhanden ist, die Abspaltung von Bromwasserstoff statt, so dass die Bildung der erhaltenen Ketone durch die vier folgenden Gleichungen interpretirt werden muss:

I. $R\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH_3 + C_2H_5ONa =$
$R\text{-}CH\ (OC_2H_5)\text{-}CHBr\text{-}CH_3 + NaBr$

II. $R\text{-}CH\ (OC_2H_5)\text{-}CHBr\text{-}CH_3 + C_2H_5ONa =$
$R\text{-}C\ (OC_2H_5) = CH\text{-}CH_3 + C_2H_5OH + NaBr$

III. $R\text{-}C\ (OC_2H_5) = CH\text{-}CH_3 + H_2O =$
$R\text{-}C\ (OH) = CH\text{-}CH_3 + C_2H_5OH$

IV. $R\text{-}C\ (OH) = CH\text{-}CH_3 = R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3.$

Dass bei der ersten Phase das zum aromatischen Kern in der α- und nicht das in der β-Stellung befindliche Brom durch Aethoxyl ersetzt wird und dass die Phase II, d. h. die Abspaltung von Bromwasserstoff nicht vor der Phase I, Ersatz von Brom durch Aethoxyl stattfinden kann, geht ebenfalls aus diesen mitgetheilten Beobachtungen aufs Evidenteste hervor. Weiterhin bestätigen diese Beobachtungen die auch anderweit gemachten Erfahrungen, dass ein in β-Stellung befindliches Halogen überhaupt nicht durch Aethoxyl ersetzt zu werden vermag, sei es, dass bei dieser Stellung des Halogens gleich primär Halogenwasserstoff austritt, oder sei es, dass sich auch hier vorübergehend eine Aethoxylverbindung bildet, die aber, ohne isolirbar zu sein, sich sofort in Alkohol und einen Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung zerlegt.

Zweite Darstellungsmethode der Verbindung $R—CH=CBr—CH_3$.

Diese Verbindung kann auch noch auf einem andern ähnlichen Wege dargestellt werden. Behandelt man das Aethylisoeugenoldibromid in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat, so lässt sich auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an essigsaurem Kali nur ein Bromatom herausnehmen.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das ebenfalls im Vacuum destilliert werden kann. Unter einem Druck von 12 mm geht dasselbe bei 180° über. Während der ganzen Dauer der Destillation durchziehen weisse Dämpfe den Fractionskolben; es erfolgte offenbar eine Zersetzung. Das Destillat stellte ein schweres, farbloses Oel dar und hatte einen intensiven Essigsäuregeruch. Nach etwa zwei Stunden erstarrte es in der Vorlage zu einem Krystallbrei, der ein ähnliches Aussehen hatte, wie das bei der Einwirkung von 1 Mol. Aethylat erhaltene Produkt und zeigte namentlich im unreinen Zustand die schon oben erwähnte Grünfärbung. Die Löslichkeit war dieselbe und der Schmelzpunkt betrug 72°.

Trocknet man das in Aether aufgenommene und sorgfältig mit Wasser gewaschene Oel mit Chlorcalcium und nach dem Abdestillieren des Aethers in einer Vacuumröhre bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, so dass alle flüchtigen Produkte beseitigt werden, und unterwirft es hierauf der Destillation im Vacuum, so lässt sich in der Vorlage sehr leicht Essigsäure nachweisen. Zu dem Zweck behandelte ich das Destillat mit Wasser, destillierte einen Teil desselben über freier Flamme über und digerierte das übergetriebene mit kohlensaurem Silber, worauf beim Verdunsten des Filtrats die charakteristischen Krystalle des essigsauren Silbers sich zeigten. 0,152 gr von diesen Krystallen hinterliessen beim Glühen

0,0983 gr Ag = 64,67% Ag
Berechnet = 64,66% Ag.

Es besteht also kein Zweifel mehr, dass hier ein secundäres

Produkt vorliegt. Der an Stelle eines Bromatoms eingetretene Essigsäurerest wird bei der Destillation als Essigsäure abgespalten:

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH\ (O_2C_2H_3)\text{-}HC\text{-}Br\text{-}CH_3.$$

Trotzdem wurde mit dem möglichst gereinigten Oel eine Analyse vorgenommen:

0,1852 gr Oel ergaben 0,1001 gr AgBr = 22,90 % Br.

Obige Formel verlangt 24,16 % Br.

Wenn man die Reinigungsmethode des Oels in Betracht zieht, so ist dieses Resultat ebenfalls ein Beweis für meine Annahme.

Die bisher erhaltenen Verbindungen waren eine reiche Quelle für neue Derivate; vor allen das Keton und der Propenyläther. Einige davon sind schon weiter oben beschrieben worden.

Im engen Anschluss an die dreifach ungesättigte Verbindung möge hier eine gesättigte Verbindung besprochen werden, nämlich das

Dihydroaethyleugenol.

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung der gebromten Propenylverbindung.

Beim Eintragen von Natrium macht sich gleich zu Anfang eine reichliche Bromnatriumabscheidung bemerkbar. Soll das resultierende Produkt vollkommen bromfrei sein, so muss ein sehr grosser Ueberschuss an Natrium eingetragen werden.

Destilliert man den Alkohol nach Zusatz von Wasser ab, so hinterbleibt ein Oel von sehr angenehmem Geruch. Es erwies sich bromfrei. Bei Zimmertemperatur bleibt das Produkt längere Zeit flüssig, erstarrt aber sofort beim Abkühlen oder auch von selbst bei längerem Stehen zu grossen, farblosen Blättchen. Eigentümlicherweise zeigte das Oel keinen einheitlichen Siedepunkt. Unter 36 mm Druck siedete der grösste Teil bei 151—156° und stellte ein leichtflüssiges, farbloses Oel dar, das wiederum erstarrte. Auch die höher und nieder siedenden Anteile hatten nach dem Erstarren denselben Geruch und ganz dasselbe Aussehen. Krystal-

lisiert konnte es nicht werden, weil es überall zu leicht löslich war und bei der Annäherung der Aetherflasche zerfloss. Schmelzpunkt 33°. Der Siedepunkt ist also beträchtlich niedriger wie beim Isoeugenoläthyläther, der unter einem Druck von 33 mm bei 167—168° siedet.

Analyse:

0,2218 gr Substanz gaben 0,6034 gr CO_2 und 0.137 gr H_2O
= 74,79% C und 9,28% H.

Berechnet = 74,70% C und 9,27% H

für eine gesättigte Verbindung:

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CH_2-CH_2-CH_3.

Es möge hier noch erwähnt werden, dass man auch unmittelbar vom Aethylisoeugenoldibromid zu dieser Verbindung gelangen kann, indem man ebenfalls einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium in die alkoholische Lösung des Dibromids einträgt. Führt man die Reaktion in gleicher Weise aus, wie beim einfach bromirten Propenyl, so erhält man schliesslich ein Oel abgeschieden, das aber erst nach etwa sechsmaligem Fraktionieren erstarrt. Dasselbe siedet ebenfalls nicht konstant, sondern zwischen 152—158° bei 36 mm Druck. Die feste Verbindung bot denselben Geruch und dasselbe Aussehen, wie das vorher beschriebene Dihydroäthyleugenol und zeigte auch denselben Schmelzpunkt 33°.

Bis jetzt sind drei Verbindungen beschrieben worden, von denen jede folgende von der vorhergehenden sich durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet. Diese Verschiedenheit kommt auch in den physikalischen Konstanten zum Ausdruck.

Verbindung	Schmelzp.	Siedep.	Druck
R—C≡C—CH_3	71°	172°	30 mm
R—CH=CH—CH_3	63°	168°	33 mm
R—CH_2—CH_2—CH_3	33°	151—156°	36 mm

Besonders charakteristisch ist die Löslichkeit. Die Allylenverbindung ist bereits in allen organischen Solventien in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze ziemlich schwer. Die gesättigte Verbindung, das Dihydroäthyleugenol, ist überall leicht löslich, so dass es schon bei Annäherung von Aetherdampf schmilzt. Die in der Mitte stehende Verbindung, das Aethylisoeugenol, bildet in seinen Eigenschaften einen Uebergang von der Allylenverbindung zu dem gesättigten Dihydroäthyleugenol.

Bromirung des Dihydroaethyleugenols.

Als gesättigte Verbindung sollte dieselbe kein Brom mehr addieren. Die Bromaufnahme war zwar sehr energisch, aber es entwickelte sich gleich von Anfang an Bromwasserstoff; es erfolgte also eine Substitution.

10 gr Dihydroeugenol wurden in absolutem Aether gelöst und tropfenweise unter guter Kühlung Brom eingetragen, bis keine Aufnahme mehr stattfand. Hiezu waren 8,3 gr erforderlich, was einem Mol. Brom entspricht. Zur schnelleren Verjagung des Bromwasserstoffs, wie des Lösungsmittels kann es auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dabei verflüssigen sich die schon gebildeten Krystalle, werden aber nach dem Erkalten leicht wieder fest. Die ganze Masse hat ein schwarzes Aussehen und man thut gut, dieselbe mit wenig kaltem Alkohol anzureiben, abzusaugen und mit Alkohol nachzuwaschen, wodurch die Verbindung ein weisses Aussehen bekommt. Das Produkt löst sich schwer in Aether, Petroläther und Alkohol, leichter dagegen in den betreffenden heissen Lösungsmitteln. Beim langsamen Verdunsten der Mutterlaugen scheiden sich grosse glasglänzende tricline Krystalle aus. Schmelzpunkt 59°.

Analyse:

0,1659 gr Subst. gaben 0,1135 gr Ag Br = 29,07 % Br
0,1604 gr „ „ 0,195 gr Ag Br = 29,16 % Br
Berechnet = 29,30 % Br

wenn eine Monobromverbindung angenommen wird.

Es frägt sich nur noch, wo das Bromatom in die gesättigte Verbindung eingetreten ist, in den aromatischen Kern oder in die Seitenkette; wahrscheinlicher war das erstere. War das Brom in der Seitenkette, so war es jedenfalls ersetzbar. Ich habe mich vergeblich bemüht, durch mehrstündiges Kochen mit Kaliumacetat und Natriumaethylat in alkoholischer Lösung das Brom durch den Essigsäurerest oder die Aethoxylgruppe zu ersetzen: immer wieder konnte die angewandte Verbindung zurückgenommen werden. Man muss deshalb der Verbindung folgende Constitution beilegen:

$$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C_3H_7.$$

Gebromtes Keton.

Bevor ich das bei der Einwirkung von Natriumaethylat auf das Aethylisoeugenoldibromid erhaltenen Propenylaether der Analyse unterwarf und so seine Zusammensetzung erkannt hatte, liess ich in einem Vorversuch Brom darauf einwirken, um zu constatieren, ob eine doppelte resp. dreifache Kohlenstoffbindung vorhanden wäre, da ja der gewöhnliche Verlauf der Einwirkung von Natriumaethylat auf Dibromide in einer doppelten Bromwasserstoffabspaltung besteht. Brom wurde zwar heftig absorbirt, aber gleichzeitig auch Bromwasserstoff entwickelt. Diesen Versuch setzte ich nunmehr weiter fort.

10 gr Propenylaether

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C\ (OC_2H_5)\ CH\text{-}CH_3$$

wurden in ebensoviel absolutem Aether gelöst und tropfenweise unter Kühlung 2,3 ccm Brom eingetragen. Unter lebhaftem Zischen fand die Aufnahme statt. Gleich von Anfang an entwickelte sich massenhaft Bromwasserstoff. Durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels wurde das Reactionsgemisch immer schwärzer, wobei es sich nach und nach in einen aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei verwandelte. Durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig kaltem Alkohol nimmt das Bromid eine weisse Farbe an. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und Petrolaether und schmilzt bei 79°.

Analyse:

0.1947 gr Subst. gaben 0,1271 gr Ag Br = 27,99 % Br
0,1357 gr „ „ 0,2481 gr CO_2 und 0,0662 gr H_2O
= 49,92 % C und 5,41 % H.

Diese Zahlen stimmen am besten mit einem gebromten Keton überein:

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CO\ CH\text{-}Br\text{-}CH_3$$

welches 27,87 % Br; 50,16 % C und 5,22 % H verlangt. Dass obige Formel angenommen werden muss, geht aus den späteren Untersuchungen hervor.

Die Bildung dieses gebromten Ketons ist sehr interessant. In Berücksichtigung des gleich zu Anfang sich entwickelnden Bromwasserstoffs ist man genötigt, trotz der vorhandenen doppelten Kohlenstoffbindung eine Substitution anzunehmen. Bei der Bromirung wird, wie wir später sehen werden, das Wasserstoffatom in der — CH — Gruppe durch Brom ersetzt, wobei der gleichzeitig enstehende Bromwasserstoff in Verbindung mit der vorhandenen Feuchtigkeit den intermediären, gebromten Propenylaether verseift, worauf sich der, wie es scheint, auch nicht existenzfähige gebromte α-Propenylalkohol in das gebromte Keton umlagert. Der Verlauf der Reaction besteht also in drei Phasen:

I. $R\text{-}C\ (OC_2H_5) = CH\text{-}CH_3 + Br_2 =$
$R\ C\ (OC_2H_5) = CBr\text{-}CH_3 + BrH$
II. $R\ C\ (OC_2H_5) = CBr\text{-}CH_3 + H_2O =$
$R\ C\ (OH) = CBr\text{-}CH_3 + C_2H_5OH$
III. $R\ C\ (OH) = CBr\text{-}CH_3 = R\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH_3$.

Damit stimmt denn auch die gemachte Beobachtung, dass bei Anwendung ganz absoluten Aethers als Verdünnungsmittel und von gut mit Schwefelsäure getrocknetem Brom und Ausschluss aller Feuchtigkeit während und nach der Bromirung die Krystallisation dann sehr viel langsamer erfolgt, weil eben das zur Verseifung nöthige Wasser fehlt.

Dieses gebromte Keton kann auch aus dem bromfreien Keton erhalten werden; nur ist hier keine Mässigung der Reaction durch Abkühlung und Verdünnungsmittel nötig.

5 gr bromfreies Keton wurden in überschüssigem Brom aufgelöst und das Gemisch einige Zeit im Wasserbad digerirt und es dann mit Aether in eine Krystallisationsschaale gespült. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisierte das Produkt in ähnlicher Weise wie oben beschrieben wurde. Die Löslichkeit war gleichfalls dieselbe, wie auch der Schmelzpunkt 79° betrug.

Dieses Bromatom erwies sich sehr beweglich, so dass es durch verschiedene Reste ersetzt werden kann. Ich habe die Produkte der Einwirkung von Kaliumacetat und alkoholischem Ammoniak näher in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Einwirkung von Kaliumacetat auf das gebromte Keton.

5 gr des gebromten Ketons wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Kaliumacetat versetzt, am Rückflusskühler so lange gekocht, bis keine Bromkaliumabscheidung mehr erfolgte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein Oel, das beim Erkalten erstarrte. Die Verbindung war bromfrei, löste sich leicht in Alkohol und Aether und bildet aus letzterem umkrystallisiert glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 95°.

Analyse:

0,1543 gr Subst. gaben 0,0939 gr H_2O
= 6,76 % H

0,1505 gr „ „ 0,3447 gr CO_2 und 0,0958 gr H_2O
= 62,66 % C und 7,07 % H

Ber.: 63,1 % C und 6,76 % H

für die Verbindung

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CO—CH $(O_2C_2H_3)$—CH_3

Die Einwirkung des Kaliumacetats besteht also in einem einfachen Austausch des Bromatoms gegen den Essigsäurerest.

Einwirkung von Ammoniak.

Von dem gebromten Keton wurden mehrere Gramm mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad mehrere Stunden lang erhitzt. Bereits nach

einstündigem Erhitzen hatte die Lösung eine gelbe Farbe angenommen. Beim Verdunsten des Ammoniaks und Alkohols hinterblieben zwei ganz verschiedene Produkte, von denen das eine leicht als Bromammonium erkannt wurde, während das andere schwerlösliche Blättchen darstellte. Die ganze Krystallmasse wurde mit viel Wasser ausgezogen, um alles Bromammonium zu entfernen.

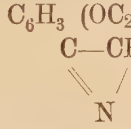
Dass eine andere Verbindung vorlag, ging auch aus den Löslichkeitsverhältnissen hervor. Das gebromte Keton war in Aether und Alkohol leicht löslich, während die neue Verbindung in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme ungemein schwer löslich sich erwies. In heissem Eisessig löst sie sich leicht, in kaltem dagegen schwer. Schmelzpunkt 183°.

Analyse:

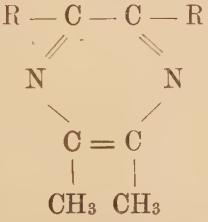
0,2392 gr Subst. gaben 15 ccm N bei 20° und 742 mm Druck
= 7,07 % N

0.1417 gr Subst. gaben 0,3657 gr CO_2 und 0,0931 gr H_2O
= 70,37 % C und 7,26 % H.

Diese Resultate stimmen am besten auf eine Verbindung



Diese Isoindole von Städel scheinen aber nach neueren Untersuchungen von Wolff[1]) nicht zu existieren und man müsste desshalb die Formel verdoppeln, wodurch man zu einem Pyrazinderivat gelangen würde:



diese Verbindung verlangt 70,5 % C; 6,86 % H, 6,86 % N.

[1]) Ber. 20, 427 Anm.

Einwirkung von Ammoniak auf den Propenylaether.

Dieser Versuch wurde unternommen in der Absicht, die Aethoxylgruppe durch die Amidogruppe zu ersetzen.

5 gr des Oels wurden mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in einer Carius'schen Röhre im Wasserbad 6 Stunden erhitzt. Eine Einwirkung fand aber nicht statt, denn nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb der Propenylaether, der durch Behandlung mit Säuren sich in das Keton umwandelte.

Erst bei höherer Temperatur, beim Erhitzen auf 180° war eine Einwirkung bemerkbar. Beim Oeffnen der Röhre trat ein intensiver Amingeruch auf; aber nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks hinterblieben Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Geruch verloren hatten und sich durch die Gestalt und den Schmelzpunkt 62° als das schon bekannte Keton erwiesen.

Eine Einwirkung des Ammoniaks hat also in der That stattgefunden, aber nicht in dem gewünschten Sinne: das Ammoniak wirkt in der Weise, dass Aethylamin gebildet wird, von dem auch der intensive Geruch herrührt:

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C\ (OC_2H_5)\ CH{-}CH_3 + NH_3$$
$$= C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CO\ CH_2\ CH_3 + C_2\ H_5\ NH_2.$$

Oxydation des Aethylisoeugenoldibromids.

Durch Oxydation der Bromide des Anethols mit Chromsäure ist es, wie Hell und Gärtner[1]) gezeigt haben, möglich, gebromte Ketone zu erhalten. Entgegen alles Erwarten konnte ich aber bei den Bromiden des Isoeugenols und dessen Aether zu keinem fassbaren Produkt gelangen.

Zu 10 gr in Eisessig gelöstem Dibromid des Aethylisoeugenols fügte ich allmälig 3 gr Chromsäure ($1^1/_2$ Mol. Sauerstoff). Es fand eine lebhafte Einwirkung statt, aber eine Bromentwicklung war nicht zu bemerken. Das durch Eingiessen in Wasser erhaltene Oel erstarrte nicht; es löste sich in den meisten

1) Journ. prakt. Chem. (2) 51.

Lösungsmitteln auf, schied sich aber beim Verdunsten derselben wieder als solches ab. Ganz geringe Spuren eines harzartigen Produkts konnten ihm durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung entzogen werden.

Statt der berechneten Menge Chromsäure wurden bei den weitern Versuchen die doppelten und dreifachen Mengen angewendet, aber immer mit demselben Erfolg; eine fassbare Verbinduug konnte nicht erhalten werden.

Nitrirung des Ketons.

Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf das Keton ein, concentrirte nicht in der Kälte, wohl aber tritt beim Erwärmen eine Reaction ein unter Ausstossung massenhafter Mengen von Stickoxyden. Beim Eingiessen in Wasser fallen aber wenig einladende Produkte aus.

Besser verläuft die Nitrirung des Ketons mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. Trägt man das Keton unter gleichzeitiger Kühlung in die Säure ein, so tritt vollkommene Lösung ein. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein gelber flockiger Niederschlag ab. Derselbe ist schwer löslich in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Aceton, leichter in Alkohol und Eisessig; auch ist er etwas löslich in kochendem Wasser. Krystallisiert ist die Verbindung ungemein schwer zu erhalten; nur wenn man sie in viel Aether löst und das Lösungsmittel langsam an der Luft verdunsten lässt, scheidet sich dieselbe an den Wänden des Gefässes in glänzenden, sehr kleinen gelben Blättchen ab. Indem man das Nitroprodukt mehrere mal in viel Aether löst, die Lösung filtriert und den Aether mittelst der Wasserpumpe verdunstet, bekommt es ein gelbes krystallinisches Aussehen. Schmelzpunkt 149°.

Analyse:

0,1825 gr Subst. gaben 16,2 ccm N bei 20° und 734 mm Druck
= 11,71 % N.

0,1257 gr Subst. gaben 0,200 gr CO_2 und 0,0524 gr H_2O
= 43,39 % C und 4,63 % H

0,122 gr Subst. gaben 0,200 gr CO_2 und 0,049 gr H_2O
= 44,70% C und 4,48% H.

Die gefundenen Werte stimmen weder mit einem Mono, noch mit einem Dinitro, oder gar mit einem Trinitroprodukt überein, am besten noch mit dem letzteren. Man vermag die erhaltenen Zahlen nur in einer Abspaltung der Seitenkette unter gleichzeitigem Eintritt von zwei Nitrogruppen zu deuten, wodurch ein Derivat des Pyrocatechins erstanden wäre:

$$C_6H_2\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ (NO_2)_2$$

Diese Verbindung verlangt 11,57% N; 44,62% C; 4.13% H.

Schon weiter oben habe ich erwähnt, dass, während bei der Einwirkung von Brom auf Eugenol und dessen Aether immer als Hauptprodukte im Kern bromirte Derivate resultieren und es nicht möglich ist, bei geringerem Bromzusatz nur Additionsprodukte zu erhalten, sich die Isoeugenolaether nicht weiter als bis zu den Isoeugenolaetherdibromiden bromiren lassen. Um nun doch höher bromirte Verbindungen zu erhalten, ging ich von dem schon von Wassermann[1]) dargestellten Monobromeugenolaetherdibromid aus.

Hier möge auch eine bei der Darstellung des Aethyleugenols gemachte Beobachtung festgestellt werden. Wassermann beobachtete bei der Destillation des Eugenolaethylaethers unter gewöhnlichem Luftdruck, im Rückstand gut ausgebildete Krystalle, die sich von gleicher procentischer Zusammensetzung erwiesen wie der Aether des Eugenols, also ein polymeres Produkt darstellten. Bei der Destillation im Vacuum, der das Aethyleugenol von mir unterworfen wurde, ging es unter einem Druck von 43 mm bei 164° über, ohne dass eine nennenswerte Menge Rückstand hinterblieb und ohne dass beim Erkalten desselben Krystallausscheidungen bemerkt werden konnten. Eine Polymerisation tritt also nur bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein.

Das Tribromid des Aethyleugenols wird nach den Angaben von Wassermann leicht durch Eintropfen von Brom in dasselbe

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179. 384.

erhalten und bildet aus Alkohol umkrystallisiert feine, concentrisch gruppierte Nadeln von weisser Farbe. Schmelzpunkt 83°. (Wassermann 80°.)

Durch Behandeln dieses Tribromids mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung lässt es sich leicht unter Wegnahme der zwei Bromatome der Seitenkette in den Monobromeugenolaethylaether:

$$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH_2—CH=CH_2$$

überführen, der farblose, rhombische Krystalle bildet und der durch Aufnahme von Brom wieder in das ursprüngliche Tribromid zurück verwandelt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt, wie Wassermann angiebt, bei 48°.

Dieser Monobromeugenolaethylaether sollte nun zur Darstellung höher bromirter Isoeugenole dienen, indem ich glaubte durch Kochen desselben mit alkoholischem Kali die Umwandlung in Isoeugenolaether vollziehen und durch nachheriges Bromiren das Monobromisoeugenolaethylaetherdibromid erhalten zu können.

Beobachtet man die Vorschriften, wie sie bei der Umwandlung des Aethyleugenols gegeben wurden, so geht in der That die Umwandlung glatt von statten, und man erhält mit Leichtigkeit das gesuchte Produkt. 100 gr des Monobromaethyleugenols wurden zusammen mit 200 gr Aethylalkohol und 200 gr Kalihydrat einen ganzen Tag lang im Wasserbad erhitzt. Noch stand die Temperatur des Reactionsgemisches beim Abkühlen auf 70°, als schon anfingen lange Krystalle sich abzuscheiden, ein Zeichen, dass die Umwandlung eingetreten war, da der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials 48° ist.

Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand abgesaugt und mit angesäuertem Wasser nachgewaschen; alles Kalihydrat wurde dadurch beseitigt und die nachherige Krystallisation wesentlich erleichtert. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Petrolaether, schwer dagegen in kaltem. Die Löslichkeit war in Aether in der Kälte wie in der Wärme dieselbe. Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Mutterlaugen schied sich die Verbindung in grossen rhombischen Krystallen aus. Schmelzpunkt 85°. Um die Schnelligkeit der Umwandlung gegenüber der des Eugenols und dessen Aether vergleichen zu

können, wurde bei einer Neudarstellung von Stunde zu Stunde eine Probe dem Reactionsgemisch entnommen, die abgeschiedenen Krystalle nach oben angegebener Weise gereinigt und deren Schmelzpunkt bestimmt. Es ergab sich das überraschende Resultat, dass die Umwandlung bereits nach einstündigem Erhitzen beendigt war, indem die Probe den Schmelzpunkt 85° hatte.

Analyse:

0,2426 gr Subst. gaben 0,169 gr AgBr = 29.68% Br
Berechnet = 29.52% Br

für die Verbindung

$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH_2{=}CH{-}CH_3$.

Es ist diese Schnelligkeit der Umwandlung sehr interessant. Während das freie Eugenol zu seiner Umwandlung höherer Temperatur bedarf und man desshalb Amylalkohol anwenden und das Erhitzen im Oelbade vorgenommen werden muss, geht die gleiche Reaction bei den Eugenolaethern schon in alkoholischer Lösung beim Kochen im Wasserbad vor sich, beansprucht aber immerhin noch die lange Zeit von wenigstens 20 Stunden. Wird aber ein Wasserstoffatom im aromatischen Kern durch Brom ersetzt, dann vollzieht sich die Umlagerung in die betreffende Isoeugenolverbindung mit ausserordentlicher Schnelligkeit.

Bromirung des Monobromaethylisoeugenols.

10 gr des Monobromids wurden in der nötigen Menge kalten Aethers gelöst und unter Kühlung die für ein Additionsprodukt berechnete Menge Brom 1,9 ccm tropfenweise zugefügt. Bis zu Ende blieb die Lösung vollständig klar und alles Brom wurde lebhaft absorbirt. Bromwasserstoffentwicklung trat nicht ein. Sowohl beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels, wie beim Verjagen desselben auf dem Wasserbade, blieb ein zähflüssiges gelbes Produkt zurück. Zur Krystallisation konnte es nicht gebracht werden. Dass aber das gesuchte Produkt vorlag, zeigte die Einwirkung von Aethylat auf dasselbe.

Beim Versetzen des in Alkohol gelösten Bromprodukts mit Alkoholat schied sich sofort unter stürmischer Reaktion Brom-

natrium ab und nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde dem Rückstande ein Oel entzogen, das nach mehrstündigem Stehen erstarrte.

Im Vacuum destilliert, geht es unter einem Druck von 15 mm zwischen 194—195° über. Das in der Vorlage erstarrte Destillat stellte kleine, weisse Krystalle dar, die sich leicht in Alkohol, Aether und Petrolaether lösen; am besten werden sie aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 107,5°.

Analyse:

0,1905 gr Subst. gaben 0,1335 gr AgBr = 29,84% Br
0,270 gr „ „ 0,197 gr AgBr = 29,43% Br
0,2157 gr Subst. gaben 0,4223 gr CO_2 und 0,0173 gr H_2O
= 53,39% C und 5,01% H.

Die Einwirkung des Aethylats auf das nicht krystallisierbare Monobromäthylisoeugenoldibromid bestände darnach in einer doppelten Bromwasserstoffabspaltung, so dass eine im Kern bromirte Allylenverbindung entsteht:

$$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C_3H_3.$$

Diese Verbindung verlangt

29,72% Br; 53,53% C und 4,87% H.

Hier möge bereits erwähnt werden, dass ich die nämliche Verbindung im Verlauf der Untersuchungen noch einmal antraf, und zwar bei der Einwirkung von Aethylat auf Monobromäthyleugenoldibromid.

Einwirkung von Aethylat auf Eugenolbromide.

Nachdem die Einwirkung von Aethylat auf Bromide des Isoeugenols so überraschende Resultate geliefert hatte, untersuchte ich auch die Einwirkungsweise desselben auf Eugenolbromide.

Um aber die Resultate mit denen des Aethylisoeugenols vergleichen zu können, war es nötig, auch hier vom Aethyleugenoldibromid auszugehen. Trotzdem, wie schon erwähnt, es bis jetzt nicht gelungen war, dieses reine additionelle Produkt zu erhalten, wurde ein Versuch zu dessen Darstellung gemacht.

Die berechnete Menge Brom 2,8 ccm wurde unter gleich-

zeitiger Kühlung in 10 gr Aethyleugenol, das in der zweifachen Menge absoluten Aethers gelöst war, eingetragen, während ein durch eine kleine Turbine getriebener Witt'scher Centrifugalrührer für sorgfältige Mischung der Flüssigkeit sorgte. Die Bromwasserstoffentwicklung konnte trotzdem nicht vermieden werden. Durch freiwilliges Verdunsten des Aethers erhält man ein schmieriges Oel, das nach einigen Tagen noch Bromwasserstoff entwickelt. Beim Stehen über Schwefelsäure im Exicator schieden sich einzelne Krystalle ab, welche, durch ein mehrfaches Filter abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, sich durch das Aussehen und den Schmelzpunkt 83° als Tribromid erwiesen. Auch die Analyse ergab entsprechende Zahlen:

0,1828 gr Subst. gaben 0,237 gr AgBr = 55,25% Br

Ber. für ein Tribomid = 55,68% Br.

Die Wirkungsweise des Aethylats musste deshalb bei dem schon oben beschriebenen und von Wassermann dargestellten Monobromeugenoläthylätherdibromid untersucht werden.

Bringt man in die durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol dargestellte Lösung von Natriumäthylat die alkoholische Lösung des Monobromäthyleugenoldibromids, so dass das Aethylat im Ueberschuss vorhanden ist, so findet eine heftige Einwirkung statt, die man durch einstündiges Kochen am Rückflusskühler beendet. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Versetzen mit Wasser scheidet sich ein bewegliches Oel ab, das in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet bei 12 mm Druck zwischen 193–195° überdestilliert. Nach einigem Stehen erstarrt das Destillat in der Vorlage. Auch ohne Destillation erstarrt die Verbindung nach einiger Zeit, was also nicht etwa die Folge einer Zersetzung ist. Das Produkt kann leicht aus Alkohol, noch leichter aus Petroläther umkrystallisiert werden. Die kleinen, körnigen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 107,5°.

Analyse:

0,1936 gr Subst. gaben 0,1338 gr AgBr = 29,41% Br

0,1366 gr „ „ 0,1292 gr „ = 29,42% Br

0,1567 gr Subst. lieferten 0,308 gr CO_2 und

0,0736 gr H_2O = 53,66% C und 5,21% H

0,1607 gr Subst. gaben 0,3141 gr CO_2 und
0,0763 gr H_2O = 53,32 % C und 5,25 % H.

Diese Werte stimmen am besten mit einer gebromten Allylenverbindung:

$$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ C_3H_3,$$

welche 53,52 % C, 4,87 % H und 29,72 % Br verlangt, überein.

Die Einwirkung des Natriumäthylats auf das Monobromäthyleugenoldibromid hat somit in einer doppelten Bromwasserstoffabspaltung bestanden; aber zugleich ist noch eine Umlagerung in das entsprechende Isoeugenolderivat anzunehmen. Es stellt sich nämlich heraus, dass diese Verbindung identisch ist mit der bei der Einwirkung des Aethylats auf das nicht krystallisierbare Monobromäthylisoeugenoldibromid erhaltenen. Vergleicht man die Krystallform, die Löslichkeit und die Art der Krystallisation der beiden Produkte, so sind sie nicht voneinander zu unterscheiden. Zieht man ferner den gleichen Schmelzpunkt 107,5° und die gleiche prozentische Zusammensetzung in Betracht, so kann an der Identität nicht mehr gezweifelt werden.

Wie schon oben besonders hervorgehoben wurde, wandelt sich das Monobromaethyleugenol durch alkoholisches Kali sehr leicht in die betreffende Isoeugenolverbindung um. Diese leichte Umwandlung spielt jedenfalls auch hier eine Rolle.

Wenn auf das Tribromid des Aethyleugenols Aethylat einwirkt, so spaltet sich Bromwasserstoff ab und es entsteht eine Verbindung mit doppelter Kohlenstoffbindung, ähnlich dem Monobromaethyleugenol, nur mit dem Unterschied, dass 1 H Atom in der Seitenkette durch Brom ersetzt ist. Ein Grund, diese Verbindung weniger umlagerungsfähig zu halten, als die bromfreie, ist nicht vorhanden. Vielleicht ist diese Fähigkeit noch grösser. Tritt nach der Umlagerung oder gleichzeitig mit derselben zum zweiten Mal Bromwasserstoff aus, so findet die Entstehung der erhaltenen gebromten Allylenverbindung eine einfache Erklärung. Der Verlauf der Reaktion müsste in vier verschiedenen Phasen angenommen werden:

I. R CH_2-CHBr-CH_2Br + C_2H_5ONa =
R CH_2-CBr=CH_2 + NaBr + C_2H_5OH

II. $R\ CH_2\text{-}CBr{=}CH_2 + H_2O = R\ CH_2\text{-}CBr(OH)\text{-}CH_3$

III. $R\ CH_2\text{-}CBr(OH)\text{-}CH_3 = R\ CH{=}C\ Br\text{-}CH_3 + H_2O$

IV. $R\ CH{=}CBr\text{-}CH_3 + C_2H_5\ ONa =$
$R\text{-}C{=}C\text{-}CH_3 + NaBr + C_2H_5\ OH.$

Bei dem wenig ausgesprochenen Charakter des nicht krystallisierbaren Monobromaethylisoeugenoldibromids könnte zwar die Reaction auch in anderer Weise verlaufen, indem ein isomeres Allylen entstände: $R\,CH{=}C{=}CH_2$. Dann müsste man der Wirkungsweise des Aethylats folgende Gleichungen zu Grunde legen:

Aethylisoeugenoltribromid

$$R\ CH\,|\,\overline{Br}\,|\,C\,|\,H\,||\,Br\,|\,\overline{CH_2}\,|\,H$$

Aethyleugenoltribromid

$$R\ CH\,|\,\overline{H}\,|\,C\,|\,H\,|\,|\,Br\,|\,CH_2\,|\,Br.|$$

Welche von beiden Verbindungen in Wirklichkeit vorlag, habe ich leider nicht mehr feststellen können. Durch Oxydation bezw. der dabei eventuell abgespaltenen Essigsäure könnte man zwar eine Einsicht in die Structur der Seitenkette erhalten, aber dies wäre noch kein strenger Beweis für die Constitution, da z. B. Berthelot bei der Oxydation von Acetylen gleichfalls Essigsäure erhalten hat.

Zum Schlusse möge es gestattet sein, eine kleine Uebersicht über die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen zu geben und die charakteristischen Unterschiede im Verhalten des Eugenols und Isoeugenols festzustellen.

I. Während es beim Eugenol und dessen Aether unmöglich ist, reine additionelle Bromprodukte zu erhalten und bei der Bromirung immer Brom in den aromatischen Kern eintritt, enthalten die entsprechenden höchsten Bromirungsstufen des Isoeugenols immer 1 Atom Brom weniger als die des Eugenols. Das freie Isoeugenol liefert bei der Bromirung ein Tribromid und dessen Aether Dibromide; zugleich ist es möglich ein sehr unbeständiges Dibromisoeugenol zu erhalten.

II. Die Einwirkungsweise des Natriumaethylats auf das Dibromid des Aethylisoeugenols ist eine sehr verschiedene, je nach der Concentration und der Menge des in Reaction gebrachten Alkoholats.

1. Durch Anwendung von nur 1 Mol. Aethylat auf 1 Mol. Dibromid erhält man:

a) Das Zwischenprodukt

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CH (OC_2H_5)—CHBr—CH_3.

b) Durch Destillation desselben die ungesättigte gebromte Propenylverbindung:

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CH=CBr—CH_3

die auch erhalten werden kann durch Destillation des bei der Einwirkung von Kaliumacetats auf das Dibromid gewonnenen Essigsäurerestes des β-gebromten α-Propenylalkohols:

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CH $(OCOCH_3)$—CHBr—CH_3.

c) Durch weitere Einwirkung von Aethylat eine Allylenverbindung

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) C=C—CH_3.

d) oder durch Einwirkung von metallischem Natrium das Dihydroaethyleugenol

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CH_2—CH_2—CH_3

2. Durch Einwirkung von 2 Mol. Aethylat oder eines Ueberschusses desselben resultieren:

a) Der ungesättigte Propenylaether

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) C (OC_2H_5) = CH—CH_3.

b) Durch Verseifung desselben mit verdünnten Säuren das Keton C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CO—CH_2—CH_3 welches mit Phenylhydrazin ein gut krystallisierbares Hydrazon giebt.

Alle diese Verbindungen sind teilweise auch vom Methylaether dargestellt.

III. Durch Bromirung gehen diese Verbindungen über in:

a) Die ungesättigte gebromte Propenylverbindung in ein Tribromid

C_6H_3 (OC_2H_5) (OCH_3) CHBr—CBr_2—CH_3.

b) Die Allylenverbindung in ein Dibromid oder ein polymeres.

c) Der Propenylaether in ein gebromtes Keton

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CO—CHBr—CH_3.$$

d) Das Dihydroaethyleugenol in ein im Kern bromirtes Derivat

$$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH_2—CH_3-CH_3$$

IV. Das gebromte Keton liefert ferner:

a) Bei der Einwirkung von Kaliumacetat die Verbindung

$$C_6H_3\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CO-CH\ (OCOCH_3)-CH_3.$$

b) Mit alkoholischem Ammoniak ein Isoindol oder Pyrazinderivat.

V. Durch Nitrirung des Ketons mit rauchender Salpetersäure entsteht ein noch nicht näher aufgeklärtes Nitroprodukt, das aber jedenfalls kein Isoeugenolderivat mehr ist.

VI. Durch Umwandlung des von Wassermann zuerst dargestellten Monobromaethyleugenols mittelst alkoholischem Kali, gelingt es ein Monobromaethylisoeugenol darzustellen:

$$C_6H_2Br\ (OC_2H_5)\ (OCH_3)\ CH=CH-CH_3$$

das durch Aufnahme von Brom in ein nicht krystallisierbares Tribromid übergeht. Bei Behandlung mit Alkohol geht dieses Tribromid, sowie dasjenige des Aethyleugenols in die nämliche Verbindung über, deren Constitution nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.